

## Определение полимерных функциональных присадок в дизельном топливе методом гель-проникающей хроматографии

**\*Ю.А. Иванова<sup>1</sup>, З.А. Темердашев<sup>1</sup>, И.А. Колычев<sup>2</sup>, Н.В. Киселева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, 350040, Российская Федерация, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

<sup>2</sup>ООО «Газпром трансгаз Краснодар», 350051, Российская Федерация, Краснодар, ул. Дзержинского, 36

\*Адрес для переписки: Иванова Юлия Анатольевна, E-mail: uyliu@mail.ru

Поступила в редакцию 22 декабря 2020 г., после исправления – 10 февраля 2021 г.

Работа посвящена разработке методики определения полимерных функциональных присадок и их молекулярно-массовых характеристик в дизельном топливе методом гель-проникающей хроматографии. Объектами исследования были растворы индивидуальных присадок "С5А", "Максойл Д", "Детерсол", полиметиметакрилат "Д" (ПМАД), "Keroflux D", Антигель "Difron 3319", "Суперантигель", а также дизельное топливо производства ООО «Кубанская нефтегазовая компания – Ильский нефтеперерабатывающий завод». Условия хроматографического разделения и определения полимерных функциональных присадок определяли с учетом анализируемой матрицы топлива, рабочего диапазона разделяемых масс и молекулярных масс аналитов, состава элюента, применимого для широкого круга аналитов. Калибровку хроматографической системы проводили с использованием узкодисперсных аналитических стандартных образцов полистирола с молекулярными массами 1000, 2000, 4000, 10000, 30000, 50000 и 70000 Да. Для каждой функциональной присадки по аналитическим стандартным образцам полистирола рассчитывали молекулярно-массовые характеристики. Разработанная методика ГПХ-определения полимерных функциональных присадок в дизельном топливе, наряду с концентрационными характеристиками, позволяет определять также молекулярно-массовые показатели широкого круга полимерных функциональных присадок, что делает ее перспективной для контроля качества дизельного топлива. Предложенная аналитическая схема апробирована при анализе реального образца дизельного топлива. Схема ГПХ-определения депрессорно-диспергирующей присадки "Keroflux 3699" в дизельном топливе включала пробоподготовку с использованием ТФЭ, калибровку хроматографической системы по стандартным образцам полистирола, ГПХ определение компонентов присадки и расчет молекулярно-массовых характеристик. Установлены молекулярно-массовые характеристики депрессорно-диспергирующей присадки «Keroflux 3699» в дизельном топливе – значения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс эквивалентных полистиролу, которые составили 10300 и 8800 Да соответственно, а также индекс полидисперсности присадки, который составил 1.17.

**Ключевые слова:** полимерные присадки, гель-проникающая хроматография, дизельное топливо, депрессорно-диспергирующая присадка.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 1, pp. 53-62

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.1.003

## Determination of polymeric functional additives in diesel fuel by gel penetration chromatography

**\*Yu.A. Ivanova<sup>1</sup>, Z.A. Temerdashev<sup>1</sup>, I.A. Kolychev<sup>2</sup>, N.V. Kiseleva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Kuban State University (KubSU), ul. Stavropolskaia, 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation

<sup>2</sup>Gazprom Transgaz Krasnodar, ul. Dzerzhinskogo, 36, Krasnodar, 350051, Russian Federation

\* Corresponding author: Yuliya A. Ivanova, E-mail: uyliu@mail.ru

Submitted 22 December 2020, received in revised form 10 February 2021

Current article is devoted to the development of a method for determining polymer functional additives and their molecular weight characteristics in diesel fuel by gel penetration chromatography. The objects of the study were solutions of "C5A", "Maxoil D", "Detersol", polymethymethacrylate "D" (PMAD), "Keropur D", Antigel "Difron 3319" and "Superantigel" individual additives as well as the diesel fuel produced by the "Kuban Oil and Gas Company - Ilskiy Oil Refinery", LLC. The conditions for chromatographic separation and determination of polymeric functional additives were determined considering the analyzed fuel matrix, the working range of the separated masses and molecular weights of analytes, and the composition of the eluent applicable for wide range of analytes. The chromatographic system was calibrated using the narrowly dispersed analytical standard polystyrene samples with molecular weights of 1000, 2000, 4000, 10000, 30,000, 50,000, and 70,000 Da respectively. The molecular weight characteristics were calculated for each functional additive from the analytical standard samples of polystyrene. The method of GPC determination of polymeric functional additives in diesel fuel, along with the concentration characteristics, also makes it possible to determine the molecular weight parameters of wide range of polymeric functional additives; therefore, it is promising for monitoring the quality of the diesel fuel. The proposed analytical scheme was tested in the analysis of real sample of diesel fuel. The GPC scheme for the determination of the "Keroflux 3699" depressant-dispersant additive in diesel fuel included sample preparation using the solid-phase extraction, calibration of the chromatographic system using the standard polystyrene samples, GPC determination of additive components, and the calculation of molecular weight characteristics. The molecular weight characteristics of the "Keroflux 3699" depressant dispersant additive in diesel fuel have been established - the number average and weight average molecular weights equivalent to polystyrene were 10,300 and 8800 Da respectively, and the polydispersity index of the additive was 1.17.

**Keywords:** polymer additives, gel permeation chromatography, diesel fuel, "Keroflux 3699" depressant-dispersant additive.

## ВВЕДЕНИЕ

Для улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив многие производители вводят в технологию их производства стадии гидрообессеривания, деароматизации, депарафинизации и другие, эффективные с экологической точки зрения, но ухудшающие некоторые показатели качества продукта. В состав дизельного топлива (ДТ) добавляют различные функциональные присадки – детергенты, диспергаторы, депрессанты температуры застывания и др. [1, 2], при введении которых необходимо учитывать эффективность их действия, растворимость в базовой основе, синергизм, возможную их токсичность и безопасность. Анализ данных [3-7] показал, что перспективными присадками для достижения вышеперечисленных требований являются полимерные (высокомолекулярные) вещества. Коммерческие присадки, в основном, принадлежат к числу средне- и высокомолекулярных полимеров, относящихся к полиакрилатам, акрилатным сополимерам стирола, этерифицированным сополимерами малеинового ангидрида с олефинами или стиролом, алкилированному полистиролу и другим [8]. Введение такой добавки приводит к необходимости контроля качества дизельного топлива с учетом находящихся в нем присадок. Межгосударственный стандарт ГОСТ 305-2013 [9] и национальный стандарт ГОСТ Р 52368–2005 [10] указывают, что дизельные топлива должны изготавливаться по технологии и с присадками, которые применялись при изготовлении опытно-промышленных образцов и прошли испытания с положительными результатами. Они также могут содержать присадки, не причиняющие вред жизни и здоровью граждан, окружающей среде, жизни и здоровью животных и растений.

Наиболее простым и экспрессным методом анализа дизельных топлив является тонкослойная

хроматография (ТСХ), позволяющая проводить скрининговые исследования [11-12]. Распространенными методами определения полимерных присадок являются также ИК-Фурье спектроскопия [7, 13-16], газовая хроматография с масс-детектированием (ГХ-МС) [17-18] и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [3-6, 8, 13, 16, 19-22]. Определение полимерных присадок методом ИК-Фурье спектроскопии проводят по идентификации пика, характерного для сложноэфирной связи в области 1701-1732 см<sup>-1</sup>. Данный метод также используют для определения продуктов окисления смазочных материалов, при этом анализ не требует предварительной пробоподготовки [14, 15]. Применение ГХ-МС возможно после отделения аналита от базовой основы, при этом имеются существенные ограничения, обусловленные низкой летучестью и высокими молекулярными массами полимерных присадок. Методы ИК-спектроскопии и ГХ-МС позволяют проводить идентификацию функциональной присадки по ее функциональной группе, но они не позволяют оценить молекулярно-массовые характеристики полимерного материала.

Важное место при определении высокомолекулярных присадок в дизельном топливе занимает метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ) [3-6, 8, 13, 16, 19-20], который позволяет помимо концентраций полимерных присадок установить среднемассовую ( $M_w$ ) и среднечисленную ( $M_n$ ) молекулярные массы, а также индекс полидисперсности, которые могут меняться в процессе хранения и эксплуатации. Число публикаций с методиками ГПХ-определения молекулярно-массового распределения и средней молекулярной массы полимерных присадок в реальных образцах смазочных материалов и дизельных топлив весьма ограничено [8, 13, 16, 20]. Чаще всего в качестве элюента в этих методиках применяют тетрагидрофуран, а для отделения присадки от

базовой основы проводят дистилляцию [8, 20], твердофазную экстракцию [16] или используют систему из нескольких последовательно установленных хроматографических колонок [13]. Недостатком этих методик является трудоемкость, низкая степень очистки дистиллята, а также взрывоопасность тетрагидрофурана в процессе его хранения.

Целью настоящего исследования является оценка возможности ГПХ-определения полимерных функциональных присадок различного функционального действия и их молекулярно-массовых характеристик в дизельном топливе с использованием индивидуальных полимерных присадок “Максойл Д”, полиметиметакрилат “Д” (ПМАД), “С5А”, “Детерсол”, “Keropor D”, Антигель “Difron 3319”, “Суперантигель”.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были использованы растворы индивидуальных товарных присадок “С5А”, “Максойл Д”, “Детерсол”, полиметиметакрилат “Д” (ПМАД), предоставленные ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», “Keropor D” (ООО “НПО ХимТэк”), Антигель “Difron 3319” (ООО “Серверк”), “Суперантигель” (АО “Эльф Филлинг”), а также образец дизельного топлива производства ООО «Кубанская нефтегазовая компания – Ильский нефтеперерабатывающий завод» (“КНГК-ИНПЗ”).

**Материалы и методики исследования.** Для проведения экспериментальных исследований использовали гексан, ос.ч., “Экос”, Россия; ацетон, х.ч., “Экос”, Россия; трихлорметан, ос.ч., “Экос”, Россия; толуол, ос.ч., “Экос”, Россия; ацетонитрил, сорт 5, “Криохром”, Россия; четыреххлористый углерод, ос.ч., “Экос”, Россия; аналитические стандарты полистирола для ГПХ (1000, 2000, 4000, 10000, 30000, 50000, 70000 Да) “Sigma-Aldrich”, Германия. Испытуемые образцы исследовали методом ТСХ на пластинах Sorbfil (ЗАО “Сорбполимер”, Россия). Твердофазную экстракцию аналитов проводили на концентрирующих патронах “Диапак силикагель” (ЗАО “БиоХимМак СТ”, Россия).

Полимерные функциональные присадки в дизельном топливе определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе “SHIMADZU LC-20AD/T LPGE KIT” с рефрактометрическим детектором. Условиями анализа были: колонка Phenogel (Phenomenex, США), диаметр частиц сорбента 5 мкм (300 × 7.8 мм), элюент – гексан : трихлорметан (7 : 3 по объему), скорость потока 1 мл/мин, температура термостата колонки и детектора – 30 °С.

Калибровку хроматографической системы проводили с использованием узкодисперсных аналитических стандартных образцов полистирола с молекулярными массами 1000, 2000, 4000, 10000, 30000, 50000 и 70000 Да. Для построения калибровочной зависимости навеску стандартного образца полистирола 0.1 г растворяли в 10 мл смеси растворителей н-гексан : трихлорметан (7 : 3 по объему), затем отбирали 1 мл полученного раствора и анализировали методом ГПХ. По полученным хроматограммам определяли время удерживания аналитического стандарта полистирола и строили калибровочную зависимость в координатах логарифм молекулярной массы ( $\lg M_p$ ) – время удерживания аналита в вершине пика ( $t_R$ ).

ИК-спектрометрические исследования образцов для установления функциональных групп присадок проводили на ИК - Фурье-спектрометре IR-Prestige-21 «SHIMADZU» в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> с разрешающей способностью 1 см<sup>-1</sup> и погрешностью фотометрирования не более 1 %. Сканирование ИК-спектров исследуемого образца ДТ и товарных присадок проводили с использованием абсорбционной кюветы толщиной 0.1 мм с окнами из KBr.

**Условия хроматографического разделения и определения полимерных функциональных присадок.** Предварительно устанавливали условия хроматографического разделения компонентов дизельного топлива. Хроматографическую колонку выбирали с учетом рабочего диапазона разделяемых масс и молекулярных масс аналитов, а также с учетом анализа литературных данных [20]. Лимитирующим параметром при выборе метода анализа была растворимость аналитов и совместимость вещества неподвижной

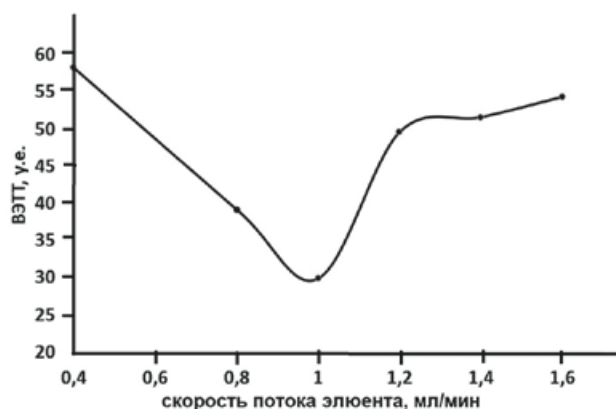
**Таблица 1**

Растворимость изученных полимерных функциональных присадок в различных растворителях и смесях на их основе, г/л

**Table 1**

Solubility of the studied polymeric functional additives in various solvents and mixtures based on them, g/L

Присадка	Растворитель						
	Гексан (Г)	Толуол (Т)	Трихлорметан (Х)	Ацетонитрил (А)	Смесь Г : Т (1 : 1)	Смесь Г : Х (1 : 1)	Смесь Г : Х (7 : 3)
“С5А”	54.5 ± 0.4	69.1 ± 0.5	60.8 ± 0.3	Менее 10	70.3 ± 0.6	59.6 ± 0.3	105.0 ± 0.2
“Суперантигель”	43.4 ± 0.3	30.6 ± 0.4	34.7 ± 0.3	Менее 10	29.3 ± 0.7	48.8 ± 0.4	23.3 ± 0.4
“Максойл Д”	32.3 ± 0.3	31.0 ± 0.5	36.8 ± 0.4	Менее 10	43.2 ± 0.4	48.5 ± 0.3	59.6 ± 0.3
“Детерсол”	58.8 ± 0.4	51.3 ± 0.4	48.3 ± 0.6	Менее 10	40.6 ± 0.3	37.7 ± 0.5	80.0 ± 0.4
“ПМАД”	32.3 ± 0.5	36.5 ± 0.7	58.4 ± 0.4	Менее 10	38.5 ± 0.6	22.2 ± 0.6	48.2 ± 0.6
“Keropor D”	42.3 ± 0.3	31.0 ± 0.5	46.8 ± 0.4	Менее 10	43.2 ± 0.4	58.5 ± 0.3	69.6 ± 0.3
Антигель “Difron 3319”	32.3 ± 0.4	36.0 ± 0.4	43.8 ± 0.2	Менее 10	47.2 ± 0.6	56.3 ± 0.4	74.6 ± 0.3



**Рис. 1.** Зависимость высоты эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) от скорости потока элюента через колонку.

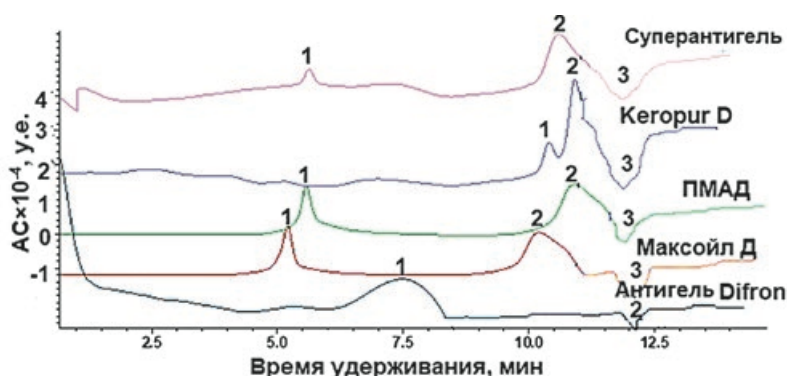
**Fig. 1.** Dependence of the height of the effective theoretical plate (HETP – ВЭТТ) on the flow rate of the eluent through the column.

фазы хроматографической колонки с растворителем, т.к. с ростом молекулярной массы падает растворимость полимеров, а составы растворителя и элюента должны обеспечивать работу в диапазоне определяемых молекулярных масс. Для этого изучали растворимость исследуемых полимерных функциональных присадок в различных растворителях (гексане, толуоле, трихлорметане, ацетонитриле) и смесях на их основе. С учетом полученных данных о растворимости изученных полимерных функциональных присадок в различных растворителях и смесях на их основе можно заключить, что наибольшей универсальностью из всех рассмотренных систем в качестве элюента для хроматографического разделения полимерных функциональных присадок является смесь гексан : трихлорметан (7 : 3 по объему). Результаты этих ис-

следований сведены в табл. 1. Элюент такого состава совместим с веществом неподвижной фазы хроматографической колонки, а также относительно безопасен в сравнении с наиболее применяемым для такого типа анализов тетрагидрофураном.

Проводили оптимизацию скорости потока элюента через колонку в диапазоне от 0.3 до 1.5 мл/мин. Для этого определяли высоту эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) неудерживаемого компонента при разной скорости потока элюента и строили зависимость ВЭТТ от скорости потока элюента через колонку. Как видно (рис. 1), оптимальной является скорость элюента 1 мл/мин, обеспечивая высокую эффективность хроматографического разделения и экспрессный анализ без потери селективности при времени выхода растворителя 12 минут. Выбор температуры термостата колонки и детектора проводили с шагом 5 °С в диапазоне от 25 до 40 °С. Дальнейшее повышение температуры было нецелесообразно, т.к. это могло привести к разрушению анализов, оптимальной оказалась температура 30 °С.

Условия хроматографирования полимерных функциональных присадок отрабатывали на растворах индивидуальных товарных присадок – “ПМАД”, “С5А”, “Максойл Д”, “Детерсол”, “Керопур Д”, Антигель “Difron 3319”, “Суперантигель”. Для этого образцы присадок растворяли в смеси растворителей гексан : трихлорметан (7 : 3 по объему) и анализировали методом ГПХ. По полученным хроматограммам (рис. 2) и калибровочной зависимости определяли значения молекулярных масс  $M_i$  и интенсивности сигналов  $N_i$ , соответствующие параметрам удерживания  $i$ -го пика. Далее рассчитывали значения среднечисленной ( $M_n$ ) и среднемассовой ( $M_w$ ) молекулярных масс, а также индекс полидисперсности ( $M_w/M_n$ ) по формулам [23]:



**Рис. 2.** ГПХ-хроматограммы полимерных функциональных присадок “Суперантигель”: 1 – полимерная присадка, 2 – базовая основа присадки, 3 – системный пик; Керопур D: 1 – полимерная присадка, 2 – базовая основа присадки, 3 – системный пик; ПМАД: 1 – полимерная присадка, 2 – базовая основа присадки, 3 – системный пик; Максойл Д: 1 – полимерная присадка, 2 – базовая основа присадки, 3 – системный пик; Антигель “Difron 3319”: 1 – полимерная присадка, 2 – системный пик.

**Fig. 2.** GPC-chromatograms of polymeric functional “Superantigel” additives: 1 – polymer additive, 2 – additive base, 3 – systemic peak; Керопур D: 1 – polymer additive, 2 – additive base, 3 – systemic peak; ПМАД: 1 – polymer additive, 2 – additive base, 3 – systemic peak; Maxoil D: 1 – polymer additive, 2 – additive base, 3 – systemic peak; Антигель “Difron 3319”: 1 – polymer additive, 2 – systemic peak.



Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики изученных полимерных функциональных присадок, эквивалентные полистиролу

Table 2

Molecular weight characteristics of the studied polymeric functional additives, equivalent to polystyrene

Присадка	$M_p^*$ , Да	$M_n^*$ , Да	$M_w^*$ , Да	$M_n/M_w$
“ПМАД”	103000	110303	105300	0.98
“С5А”	79432	79352	79329	1
“Суперан-тигель”	83556	84123	84647	0.99
“Максойл Д”	120226	120223	120228	1
“Детерсол”	3162	1751	2677	0.65
Антигель “Difron 3319”	58493	56193	56429	0.99
“Keropur D”	2205	2024	2183	0.93

**Примечания:**  $M_p^*$  – молекулярная масса в вершине пика, рассчитанная по калибровочной зависимости;  $M_n$  – среднечисленная молекулярная масса;  $M_w$  – среднемассовая молекулярная масса.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1)$$

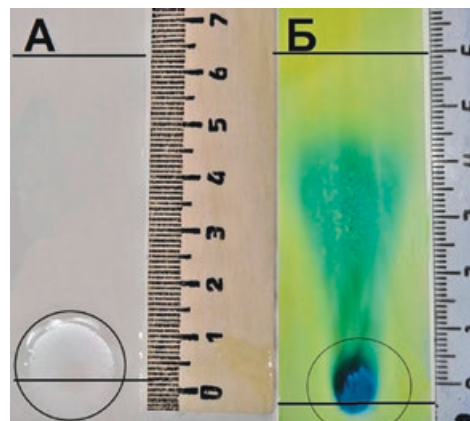
$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)} \quad (2)$$

Полученные результаты расчетов сведены в табл. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство полимерных присадок в своем составе не содержат сопряженные связи и аусохромные группы, что затрудняет их спектрометрическое определение. Методы газовой хроматографии в силу больших молекулярных масс также ограничены для определения такого рода аналитов. Специфика ГПХ с эксклюзионным механизмом разделения в сочетании с универсальным рефрактометрическим детектором позволяет решать такого рода задачи.

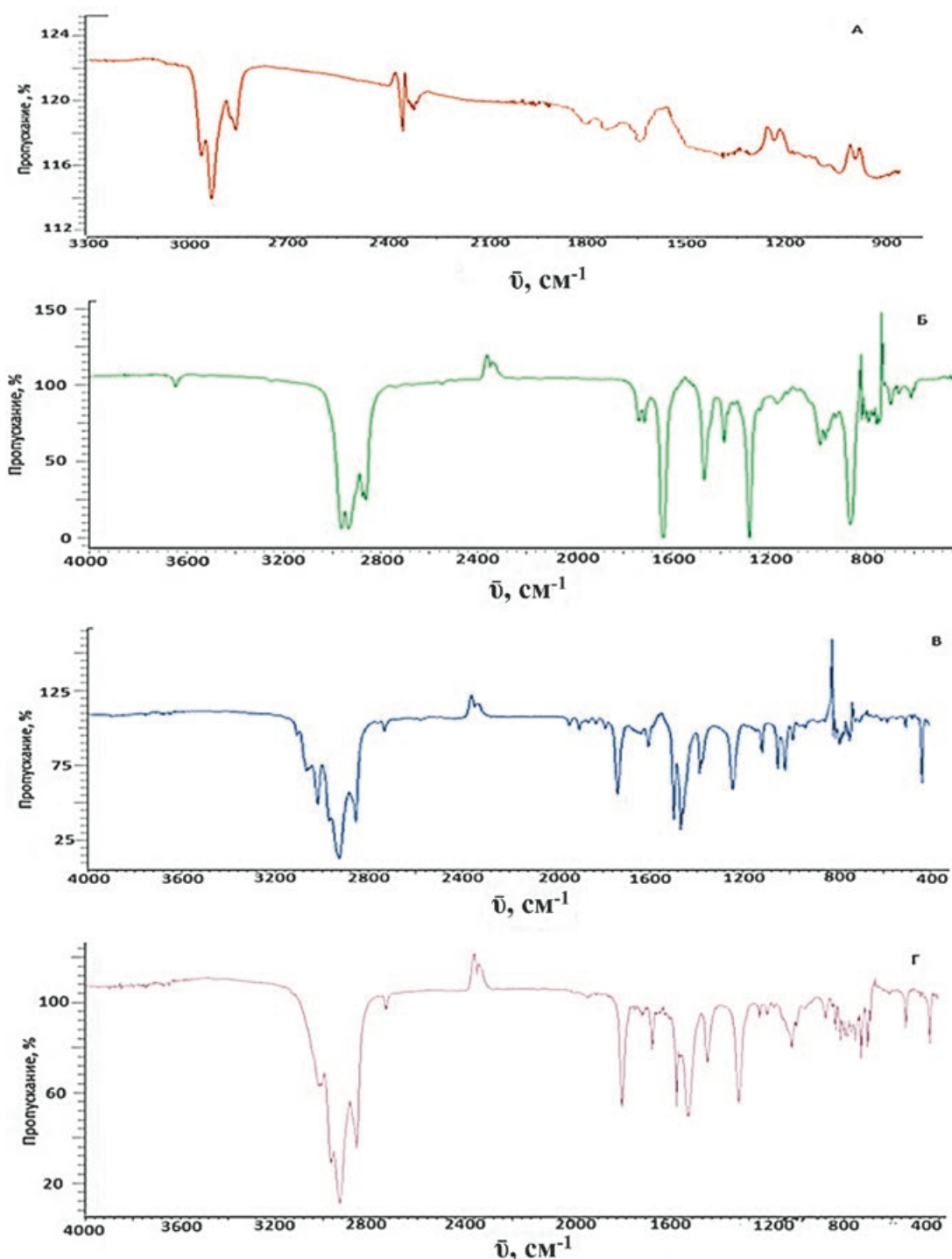
**Определение полимерной функциональной присадки в дизельном топливе.** Дизельное топливо производства ООО “КНГК-ИНПЗ” представляло собой сложную смесь, состоящую из базовой основы: н-парафины, нафтенy, ароматические углеводороды, смолы, а также депрессорно-диспергирующая присадки “Keroflux 3699”, которая является смесью сополимеров производных олефинов и производных жирных кислот [24]. Для устранения влияния базовой основы ДТ на эффективность хроматографического разделения компонентов проводили предварительное выделение присадки из образца. Предварительный скрининг проводили по методике [11] с использованием н-гексана в качестве подвижной фазы, широко применяемой в практике судебных экспертиз. В этих условиях происходило



**Рис. 3.** ТСХ-хроматограмма образца дизельного топлива с использованием гексана в качестве подвижной фазы и проявителей: А – дистиллированная вода; Б – смесь 3 %-ных водных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $FeCl_3$ .

**Fig. 3.** TLC chromatogram of the diesel fuel sample using hexane as the mobile phase and the developers: А – distilled water; Б – mixture of 3 % aqueous solutions of  $K_3[Fe(CN)_6]$  and  $FeCl_3$ .

элюирование базовых компонентов ДТ – парафинов, нафтенy и ароматических углеводородов. ТСХ разделение компонентов ДТ контролировали с использованием проявителя 0.2 %-го раствора формалина в концентрированной серной кислоте (ФСК). На аналитической ТСХ-пластине проявлялись зоны, характерные для олигоолефинов и алкилароматических углеводородов. При смачивании ТСХ-пластины водой на старте наблюдали несмачиваемое пятно (рис. 3, а), соответствующее, судя по литературным данным [11], полимерным присадкам. Для качественной идентификации полимерной присадки изучали действие проявителей различных классов – 0.1 %-ного раствора бромфенолового синего в толуоле, реактива Мюраура и смеси 3 %-ных водных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $FeCl_3$  в процессе ТСХ разделения компонентов. Зоны, позволяющие идентифицировать присадку, проявлялись только при использовании смеси 3 %-ных водных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $FeCl_3$  (рис. 3, б). Сначала проявлялся несмачиваемый бесцветный след, который затем окрашивался в зелено-синий цвет, что, по-видимому, свидетельствует о наличии в структуре присадки функционального фрагмента, обладающего окислительно-восстановительными свойствами – алкилфенольной, аминной или карбоксильной группы [11, 25]. Для качественной идентификации функциональных групп проводили ИК-спектроскопический анализ присадки “Keroflux 3699”, выделенной из образца дизельного топлива твердофазной экстракцией, а также товарных присадок “Keropur D”, Антигель “Difron 3319”, “Суперантигель” (рис. 4). Экстракт и товарные присадки растворяли в четыреххлористом углероде и регистрировали их ИК-спектры относительно чистого растворителя. Из

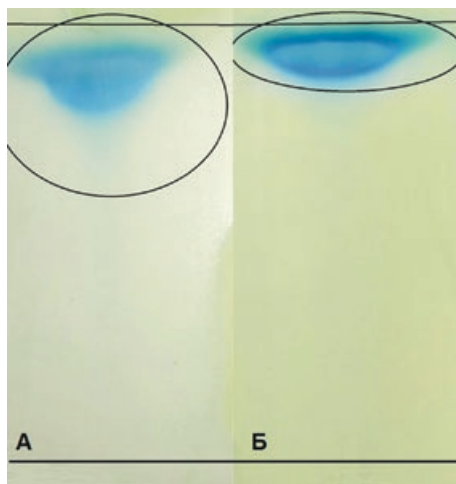


**Рис. 4.** ИК-спектры: А – экстракта функциональной присадки “Keroflux 3699”; товарных присадок: Б – “Keropor D”, В – “Суперантигель”, Г – Антигель “Difron 3319”.

**Fig. 4.** IR spectra: А – extract of functional “Keroflux 3699” additive; commercial additives: Б – “Keropor D”, В – “Superantigel”, Г – Antigel “Difron 3319”.

полученных спектров видно, что в составе присадки “Keroflux 3699” присутствуют структурные фрагменты сложных эфиров, подтверждением чего является максимум поглощения при  $1751\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям карбонильных связей в метакрилатных фрагментах молекул [16, 26]. В спектре присадки “Суперантигель” наблюдаются валентные колебания ( $1200\text{--}1280$  и  $1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ ), характерные для этиленвинилацетата, а также амидов

жирных кислот ( $1440\text{--}1560$  и  $1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ ) – основных компонентов вещества присадки [26]. В ИК-спектре присадки “Keropor D” наблюдаются колебания с максимумом при  $1280\text{ см}^{-1}$ , характерные, по данным [26], для ароматических аминов. Для присадки Антигель “Difron 3319” отмечены пики в области  $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ , характерные для первичных аминов, а также пик с максимумом  $1100\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям эфиров вторичных спиртов,



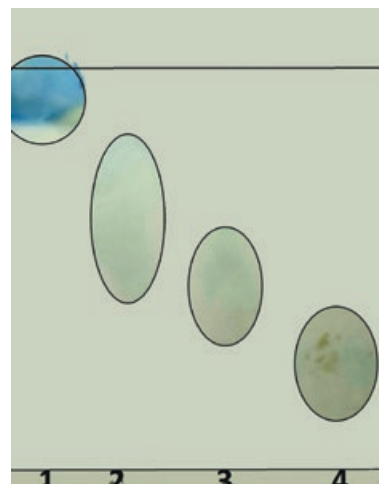
**Рис. 5.** ТСХ-хроматограмма образца дизельного топлива с использованием в качестве подвижной фазы на первой стадии гексана, на второй А) смесь гексан : ацетон (7 : 3 по объему); Б) смесь гексан : ацетон (1 : 1 по объему); проявитель смесь 3 %-ных водных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $FeCl_3$ .

**Fig. 5.** TLC-chromatogram of the diesel fuel sample using hexane as the mobile phase in the first stage, and in the second А) mixture of hexane : acetone (7 : 3 by volume); Б) mixture of hexane : acetone (1 : 1 by volume); developer – mixture of 3% aqueous solutions  $K_3[Fe(CN)_6]$  and  $FeCl_3$ .

и пик с максимумом при  $1750\text{ см}^{-1}$  соответствующий валентным колебаниям карбонильных связей [26].

Устранение мешающего влияния матрицы ДТ включало два этапа разделения компонентов: на первом элюировали компоненты базовой основы дизельного топлива, на втором – присадку. Возможность повышения подвижности присадки на втором этапе изучали элюированием подвижными фазами различного состава: ацетона, трихлорметана, смеси н-гексан:ацетон в соотношениях 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 1 : 1, 4 : 6, 3 : 7, 2 : 8 и 1 : 9 по объему, а также смеси гексан : трихлорметан в объемных соотношениях 1 : 1 и 7 : 3. При ТСХ-выделении присадки «Keroflux 3699» смесь гексан-ацетон (1 : 1) показала максимальное значение  $R_f = 0.9 - 1$ , при использовании других элюентов подвижность определяемой полимерной присадки была меньше и хроматографическое пятно получалось размытым, т.к. в нем частично присутствует присадка от линии старта до линии финиша (рис. 5). В данных условиях были проанализированы товарные присадки «Keropor D», Антигель «Difron 3319», «Суперантигель» (рис. 6), их факторы удерживания ( $R_f$ ) составили 0.5 - 0.8, 0.4 - 0.6, 0.1 - 0.3 соответственно.

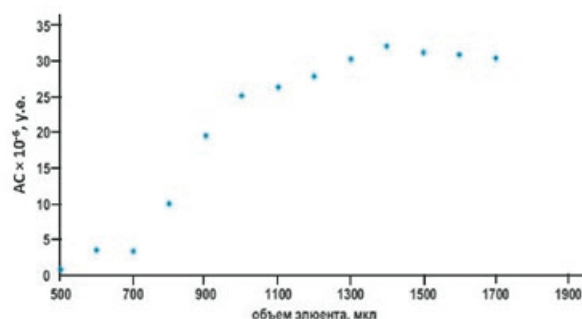
Учитывая сложность и не самую высокую эффективность ТСХ-выделения функциональных присадок нами изучена возможность ее твердофазной экстракции (ТФЭ) из образца ДТ. Извлечение присадки проводили на патронах «Диапак силикагель» с сорбентом, аналогичным по составу на пласти-



**Рис. 6.** ТСХ-хроматограмма образца дизельного топлива с использованием в качестве подвижной фазы на первой стадии гексана, на второй – смесь гексан : ацетон (1 : 1 по объему); проявитель смесь 3 %-ных водных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $FeCl_3$ . 1 – ДТ; 2 – присадка «Keropor D»; 3 – Антигель «Difron 3319»; 4 – «Суперантигель».

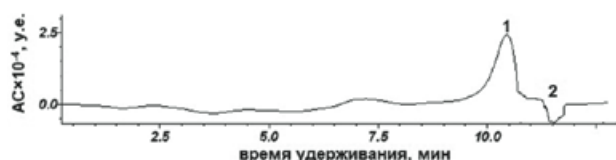
**Fig. 6.** TLC chromatogram of the diesel fuel sample using hexane as the mobile phase in the first stage, and hexane: acetone (1 : 1 by volume) in the second; developer – mixture of 3% aqueous solutions  $K_3[Fe(CN)_6]$  and  $FeCl_3$ . 1 – DT; 2 – additive «Keropor D»; 3 – Antigel «Difron 3319»; 4 – «Superantigel».

не для ТСХ. Концентрирующий патрон для ТФЭ предварительно кондиционировали н-гексаном для устранения базовой основы ДТ, после этого вводили дизельное топливо (100 мкл) и проводили элюирование различными объемами н-гексана, от 500 мкл до 1700 мкл с шагом 100 мкл. Элюаты упаривали в токе азота, затем перерастворяли в 1 мл н-гексана и проводили методом нормально-фазовой ВЭЖХ анализ по методике [27]. На хроматограммах элюатов были зарегистрированы пики, характерные для соединений базовой основы ДТ. Анализ зависимости



**Рис. 7.** Зависимость аналитического сигнала (АС) базовой основы ДТ от объема элюента (н-гексана) на первой стадии ТФЭ.

**Fig. 7.** Dependence of the analytical signal (AC) of the DF base on the volume of the eluent (n-hexane) at the first stage of SFE.

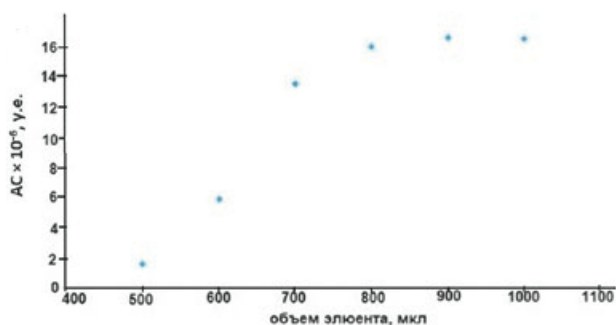


**Рис. 8.** Хроматограмма ТФЭ-экстракта функциональной присадки "Keroflux 3699" 1 – присадка "Keroflux 3699", 2 – системный пик.

**Fig. 8.** Chromatogram of the SFE extract of the functional additive "Keroflux 3699" 1 – additive "Keroflux 3699", 2 – systemic peak.

аналитического сигнала характерного пика основы от объема, использованного на первом этапе ТФЭ, элюента позволил установить, что полнота удаления компонентов базовой основы ДТ достигается при элюировании 1400 мкл н-гексана (рис. 7).

Объем элюента, обеспечивающий полную десорбцию полимерной присадки на второй стадии ТФЭ, устанавливали элюированием смесью растворителей н-гексан:ацетон (1 : 1) различного объема от 500 до 1000 мкл с шагом 100 мкл. Каждый элюат упаривали в токе азота, перерастворяли в 1 мл смеси н-гексан:трихлорметан (7 : 3) и анализировали методом ГПХ. На хроматограммах регистрировался один пик полимерного вещества (рис. 8), по которому рассчитывали площадь пика функциональной присадки и строили зависимость аналитического сигнала депрессорно-диспергирующей присадки от объема элюента (рис. 9). Как видно, лучшее условие извлечения присадки из концентрирующего патрона наблюдалось при объеме смеси растворителей н-гексан:ацетон (1 : 1), равном 800 мкл. Идентификацию полимерной функциональной присадки в составе элюатов проводили методом ТСХ с использованием в качестве проявителя смеси 3 %-ных водных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $FeCl_3$ .



**Рис. 9.** Зависимость аналитического сигнала (АС) депрессорно-диспергирующей присадки от объема элюента (смеси растворителей н-гексан : ацетон (1 : 1)) на второй стадии ТФЭ.

**Fig. 9.** Dependence of the analytical signal (AS) of the depressant-dispersant additive on the volume of the eluent (solvent mixture n-hexane : acetone (1 : 1)) at the second stage of SFE.

Разработанная схема определения депрессорно-диспергирующей присадки в ДТ включала пробоподготовку с ТФЭ для предварительной очистки образца гексаном от компонентов базовой основы, извлечение полимерной присадки смесью н-гексан:ацетон (1 : 1) и последующий анализ ГП ВЭЖХ. Такая схема анализа позволяет определять депрессорно-диспергирующие присадки с различными функциональными группами в широком диапазоне молекулярных масс.

Установление молекулярно-массовых характеристик депрессорно-диспергирующей присадки "Keroflux 3699" проводили на основе анализа полученной хроматограммы (рис. 8) и расчета по формулам (1) и (2) значений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс, эквивалентных полистиролу, которые составили 10300 и 8800 Да, соответственно, а индекс полидисперсности присадки составил 1.17.

Концентрацию депрессорно-диспергирующей присадки "Keroflux 3699" в дизельном топливе рассчитывали с использованием внешнего стандарта – раствора товарной полимерной присадки "ПМАД", что позволяет определять депрессорную присадку в концентрации от 0.02 до 1 % масс. Массовая доля присадки в реальном образце дизельного топлива составила 0.02 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика ГПХ-определения полимерных функциональных присадок в дизельном топливе, используемых для улучшения его эксплуатационных характеристик. Наряду с концентрационными характеристиками методика позволяет определять также молекулярно-массовые показатели широкого круга полимерных функциональных присадок, что делает ее перспективной для контроля качества дизельного топлива. Разработанная схема ГПХ определения депрессорно-диспергирующей присадки "Keroflux 3699" включает пробоподготовку с использованием ТФЭ, калибровку хроматографической системы по стандартным образцам полистирола, ГПХ определение компонентов присадки и расчет молекулярно-массовых характеристик. Предложенная аналитическая схема апробирована при анализе реального образца ДТ.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились в рамках выполнения проекта РФФИ (№19-33-90175) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского государственного университета.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 19-33-90175. The experiments were carried out using the scientific equipment



of the Ecological and Analytical Center of the Kuban State University.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rudnick R.L. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology*. Taylor and Francis group, 2020. 1194 p.
2. Johnson D. W. Applications of Mass Spectrometric Techniques to the Analysis of Fuels and Lubricants // *Mass-Spectrometry*: edited by G.Sh. Kamble. Intech Open, 2017. P. 208–228.
3. Исследование свойств новых азотсодержащих поли(мет)акриловых загущающих присадок для масел / О.А. Казанцев [и др.] // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54, № 6. С. 485–488.
4. Бифункциональные модификаторы вязкости на основе аминоксодержащих сополимеров высших алкил(мет)акрилатов / Д.М. Каморин [и др.] // *Пластические массы*. 2016. № 1-2. С. 33–37.
5. Lipophilic polymethacrylate ionic liquids as lubricant additives / A.P. Bapat [et.al.] // *European Polymer Journal*. 2018. V. 108. P. 38–47.
6. Low molecular weight polymethacrylates as multi-functional lubricant additives / L. Cosimbescu [et.al.] // *European Polymer Journal*. 2018. V. 104. P. 39–44.
7. Pranab G., Moumita D. Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants – Synthesis and characterization // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2014. V. 119. P. 79–84.
8. Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil / R.A. Soldi [et. al.] // *European Polymer Journal*. 2007. T. 43, № 8. P. 3671–3678.
9. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия (Переиздание). М.: Стандартинформ, 2015. 23 с.
10. ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия (с изменениями N 1, 2). М.: Стандартинформ, 2009. 42 с.
11. Тагиров Т.К. Методика определения присадок в смазочных материалах методом тонкослойной хроматографии. М.: Рос. Федер. центр судебн. экспертизы, 2007. 27 с.
12. Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Орешников А.В. Новый экспресс-метод определения содержания присадки монометиланилин в углеводородных топливах с использованием тонкослойной хроматографии // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 8-1. С. 45–49.
13. Определение загущающей присадки «МАКСОЙЛ ВЗ-011» в гидравлических маслах методами ИК-спектроскопии и ВЭЖХ / Л.В. Красная [и др.] // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 12-1. С. 68–73.
14. Al-Ghouti M.A., Al-Atoum L. Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study // *Journal of Environmental Management*. 2009. V. 90, № 1. P. 187–195.
15. Synthesis of polymeric additives based on itaconic acid and their evaluation as pour point depressants for lube oil in relation to rheological flow properties / A.M. Al-Sabagh [et. al.] // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2012. № 21. P. 19–30.
16. Разработка методов количественного определения присадки Keroflux 5686 в дизельных топливах методами инфракрасной спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии / А.Н. Приваленко [и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2018. № 7. С. 23–26.
17. Michelle J.C. R., Perruso C.R., Azevedo D.A., Pinto A.C. Characterization of lubricity improver additive in diesel by gas chromatography–mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2005. № 1063. P. 211–215.

18. Boczkaj G., Jaszczolt M., Przyjazny A., Kaminski M. Application of normal-phase high-performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. № 405. P. 6095–6103.
19. Influence of the molecular weight on the properties of alkyl methacrylate-vinyl butyl ether copolymers as thickening additives to petroleum oils / L.L. Semenychева [et. al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014. V. 87, № 2. P. 224–229.
20. Quantification of detergent-dispersant additives in gasoline by size-exclusion chromatography and thermogravimetry / A. Pereira Franco dos Santos [et al.] // *Fuel*. 2017. V. 194. P. 166–170.
21. Хроматографическое разделение и определение функциональных присадок в турбинном масле / З.А. Темердашев [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2019. Т. 74, № 12. С. 922–929.
22. Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А., Руденко А.В. Аналитический контроль загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа // *Аналитика и контроль*. 2020. Т. 24, № 3. С. 195–200.
23. ГОСТ Р 57268.1—2016. Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 1 Основы метода. М.: Стандартинформ, 2016. 22 с.
24. [Электронный ресурс]: <https://productfinder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/KEROFLUX> / официальный сайт химического концерна BASF (дата обращения: 02.08.2020).
25. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам: пер. с англ. М.: Химия, 1983. 671 с.
26. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.
27. Сычев С.Н., Подмастерьев К.В., Гаврилина В.А., Пахолкин Е.В. Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для исследования смазочных материалов. Часть 1. Анализ базовых масел и кислородсодержащих соединений // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. 2012. Т. 296, № 6. С. 128–135.

## REFERENCES

1. Rudnick R.L. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology*. Taylor and Francis group, 2020. 1194 p.
2. Johnson D.W. Applications of Mass Spectrometric Techniques to the Analysis of Fuels and Lubricants. *Mass-Spectrometry*: edited by G.Sh. Kamble. Intech Open, 2017, pp. 208–228. doi: 10.5772/intechopen.68592
3. Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Sivokhin A.P., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S. Investigation of the properties of novel nitrogen-containing poly(meth)acrylate oil thickening agents. *Petroleum chemistry*, 2014, vol. 54, no. 6, pp. 473–476. doi:10.1134/S0965544114060073
4. Kamorin D.M., Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Sivokhin A.P., Arifullin I.R., Moikin A.A. [Bifunctional viscosity modifiers based on amino-containing copolymers of higher alkyl (meth)acrylates]. *Plasticheskie massy [Plastics]*, 2016, no. 1-2, pp. 33–37 (in Russian).
5. Bapat A.P., Erck R., Seymour B.T., Zhao B., Cosimbescu L. Lipophilic polymethacrylate ionic liquids as lubricant ad-

- ditives. *European Polymer Journal*, 2018, vol. 108, pp. 38–47. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.026
6. Cosimbescu L., Vellore A., Ramasamy U.S., Burgess S.A., Martini A. Low molecular weight polymethacrylates as multifunctional lubricant additives. *European Polymer Journal*, 2018, vol. 104, pp. 39–44. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.04.029
7. Pranab G., Moumita D. Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants – Synthesis and characterization. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, vol. 119, pp. 79–84. doi: 10.1080/10916460701700864
8. Soldi R.A., Oliveira A.R.S., Barbosa R.V., Cesar-Oliveira M.A.F. Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, no. 8, pp. 3671–3678. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.07.021
9. GOST 305-2013. *Toplivo dizel'noe. Tekhnicheskie usloviia (Pereizdanie) [State Standart 305-2013. Diesel fuel. Specifications (Reissue)]*. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 23 p. (in Russian).
10. GOST R 52368-2005 (EN 590:2009). *Toplivo dizel'noe EVRO. Tekhnicheskie usloviia (s izmeneniami N 1, 2) [State Standart R 52368-2005. Diesel fuel EURO. Specifications (with Amendments N 1, 2)]*. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 42 p. (in Russian).
11. Tagirov T.K. *Metodika opredeleniia prisadok v smazochnykh materialakh metodom tonkosloinoi khromatografii [Method for determination of additives in lubricants by thin layer chromatography]*. Moscow, Ros. Feder. tsentr sudebn. ekspertizy, 2007. 27 p. (in Russian).
12. Kuznetsova O.Iu., Balak G.M., Privalenko A.N., Oreshenkov A.V. [A new express method for determination of monomethylaniline in hydrocarbon fuels with thin-layer chromatography]. *Fundamental'nye issledovaniia [Fundamental research]*, 2016, no. 8-1, pp. 45–49 (in Russian).
13. Krasnaya L.V., Chernysheva A.V., Gavrilov P.A., Zueva V.D., Balak G.M., Kuznetsova O.Yu., Privalenko A.N. [Determination of thickening additive "Maxoil V3-011" in hydraulic oils by ir spectroscopy and HPLC methods]. *Fundamental'nye issledovaniia [Fundamental research]*, 2017, no. 12-1, pp. 68–73 (in Russian).
14. Al-Ghouti M. A., Al-Atoum L. Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study. *Journal of Environmental Management*, 2009, no. 90, pp. 187–195. doi: 10.1016/j.jenvman.2007.08.018
15. Al-Sabagh A.M., Sabaa M.W., Saad G.R., Khidr T.T., Khalil T.M. Synthesis of polymeric additives based on itaconic acid and their evaluation as pour point depressants for lube oil in relation to rheological flow properties. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2012, no. 21, pp. 19–30. doi: 10.1016/j.ejpe.2012.02.003
16. Privalenko A.N., Krasnaya L.V., Chernysheva A.V., Zueva V.D., Gavrilov P.A., Ovdienko I.V. [Development of methods to quantify the keroflux 5686 additive in diesel fuels by methods of infrared spectroscopy and high-performance liquid chromatography]. *Neftepererabotka i neftekhimiia. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniia i peredovoi opyt [Refining and petrochemicals. Scientific and technical achievements and best practices]*, 2018, no. 7, pp. 23–26 (in Russian).
17. Rezende M.J.C., Perruso C.R., Azevedo D. A., Angelo C. Pinto Characterization of lubricity improver additive in diesel by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2005, no. 1063, pp. 211–215. doi: 10.1016/j.chroma.2004.12.015
18. Boczkaj G., Jaszczolt M., Przyjazny A., Kaminski M. Application of normal-phase high-performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2013, no. 405, pp. 6095–6103. doi: 10.1007/s00216-013-7038-3
19. Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A. Influence of the molecular weight on the properties of alkyl methacrylate-vinyl butyl ether copolymers as thickening additives to petroleum oils. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 87, no. 2, pp. 224–229. doi: 10.1134/S1070427214020177
20. Franco dos Santos A.P., Kropfda K., Dwecka S., Antoniod'Avila L. Quantification of detergent-dispersant additives in gasoline by size-exclusion chromatography and thermogravimetry. *Fuel*, 2017, vol. 194, pp. 166–170. doi: 10.1016/j.fuel.2017.01.009
21. Temerdashev Z.A., Ivanova Yu.A., Kolychev I.A., Averina E.S., Rudenkov A.V., Zanozina I.I. Chromatographic Separation and Determination of Functional Additives in Turbine Oil. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, no. 12, pp. 1194–1200. doi: 10.1134/s106193481912013x
22. Ivanova Yu.A., Temerdashev Z.A., Kolychev I.A., Rudenko A.V. [Analytical control of silicagel adsorbent contamination by the turbine oil components in the process of purifying natural gas]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2020, vol. 24, no. 3, pp. 195–200. doi: 10.15826/analitika.2020.24.3.002 (in Russian).
23. GOST R 57268.1—2016. *Kompozity polimernye. Opredelenie srednei molekuliarnoi massy i molekuliarno-massovogo raspredeleniia polimerov metodom ekskluzionnoi khromatografii. Chast' 1 Osnovy metoda [State Standart 57268.1—2016. Polymer composites. Determination of the average molecular weight and molecular weight distribution of polymers by size exclusion chromatography. Part 1 Basics of the method]*. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 22 p. (in Russian).
24. Sait khimicheskogo kontserna BASF [website of the chemical concern BASF] Available at: <https://productfinder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/KEROFLUX> (accessed 2 August 2020).
25. Siggia S., Hanna J. G. *Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups*. Wiley, 1979. 883 p. (Russ. ed.: Siggia S., Hanna J. G. *Kolichestvennyi organicheskii analiz po funktsional'nym gruppam*. Moscow, Khimiia, 1983. 661 p.).
26. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. *Spectrometric identification of organic compounds*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2005. 550 p. (Russ. ed.: Silverstein R.M., Webster F.W., Kiml D.J. *Spektrometricheskaiia identifikatsiia organicheskikh soedinenii*. Moscow, Binom. Laboratoriia znaniia Publ., 2011. 557 p.).
27. Sychev S.N., Podmaster'ev K.V., Gavrilina V.A., Pakholkin E.V. [Application of high performance liquid chromatography (HPLC) method for the study of lubricants. Part 1. Analysis of base oils and oxygenated compounds]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii [Fundamental and applied problems of engineering and technology]*, 2012, vol. 296, no. 6, pp. 128–135 (in Russian).